

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929

N° 14.

ÉTUDE SUR LA DESULFURATION DES EAUX AMMONIACALES DU GAZ

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1929

PAR

Yvan QUERET

Pharmacien de la Faculté de Paris
Ingénieur des Arts et Manufactures

JURY

MM. LEBEAU, Président.
DAMIENS, Professeur.
DELABY, Agrégé.

PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

1929

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929

N° 14.

ÉTUDE SUR LA DESULFURATION DES EAUX AMMONIACALES DU GAZ

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1929

PAR

Yvan QUERET

Pharmacien de la Faculté de Paris
Ingénieur des Arts et Manufactures

JURY

{ MM. LEBEAU, Président.
DAMIENS, Professeur.
DELABY, Agrégé.



PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

1929

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. *, ☼ I.
 PERROT, Assesseur, O. *, ☼ I.
 G. DURSANT, Secrétaire, *, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. *, ☼ I. Cryptogamie et Microbiologie.
 BÉHAL, Membre de l'Institut, C. *, ☼ I. Chimie organique.
 PERROT, O. *, ☼ I. Histoire naturelle des Médicaments.
 COUTIÈRE, *, ☼ I. Zoologie.
 GRIMBERT, *, ☼ I. Chimie biologique.
 LEBEAU, O. *, ☼ I. Pharmacie chimique.
 DELÉPINE, O. *, ☼ I. Hydrologie et Hygiène.
 GUERBET, *, ☼ I. Toxicologie.
 BOUGAULT, *, ☼ I. Chimie analytique.
 GORIS, *, ☼ I. Pharmacie galénique.
 GUÉRIN, *, ☼ I. Botanique générale.
 TASSILLY, *, ☼ I. Physique.
 DAMIENS, *, ☼ I. Chimie minérale.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. *, ☼ I.
 A. VILLIERS, *, ☼ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. N*** Minéralogie.
 Marc HONNORAT, *, ☼ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
 LUTZ, *, ☼ I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, *, ☼ I.	MM. PICON, ☼ I.
LUTZ, *, ☼ I.	FABRE, ☼ A.
LAUNOY, *, ☼ A.	MASCRÉ, ☼ I.
HÉRISSEY, *, ☼ I.	FLEURY, ☼ I.
DELABY, *, ☼ A.	BACH, ☼ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, ☼ I. Chimie générale.
 SOMMELET, *, ☼ I., FABRE, ☼ A. : *agregés*,
 chargés des travaux de Chimie analytique.
 SOUÈGES, ☼ I. Micrographie.
 LEROUX, ☼ I. Physique.
 DEVAL, ☼ I. Microbiologie.
 HÉRISSEY, *, ☼ I., DELABY, *, ☼ A. et PICON, ☼ I. :
agregés, chargés des travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en chef : M. BEAULIEUX, ☼ I.

R. UNIV.
 BIBLIOTHEEK
 LEIDEN

A MONSIEUR P. LEBEAU

*Professeur de Pharmacie chimique
à la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'honneur*

Hommage respectueux
et témoignage de profonde gratitude.

A MONSIEUR GUERIN,

*Professeur de Botanique générale
à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Chevalier de la Légion d'honneur*

Hommage respectueux
et témoignage de profonde reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE

A MON BEAU-PÈRE

TH. MOREUL

docteur en pharmacie
chevalier de la Légion d'honneur

Témoignage de ma profonde affection.

ÉTUDE SUR LA DÉSULFURATION DES EAUX AMMONIACALES

Depuis ces dernières années, les Conseils d'Hygiène ont émis le vœu de supprimer les fumées et gaz toxiques dans les grandes villes de France ; un projet de loi avait été déposé dans ce sens au Parlement lors de sa dernière législation, et, à Paris, le 1^{er} août 1928, le Préfet de Police rendait l'ordonnance suivante, après avoir pris l'avis exprimé par le Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du Département de la Seine, en date du 10 février 1928 :

ARTICLE PREMIER. — Il est interdit de produire, dans les Eta-
« blissements industriels, commerciaux ou administratifs du Dé-
« partement de la Seine, soit des fumées, soit des suies ou des
« poussières, soit des gaz toxiques ou corrosifs susceptibles, par
« des émissions répétées ou prolongées, de polluer l'atmosphère
« et de nuire à la santé et à l'hygiène publiques. »

De plus, les conditions suivantes sont généralement imposées aux établissements de 1^{re} et 2^e classes dans le département de la Seine : Lors du déversement à l'égout de liquides nocifs, la destruction des composés toxiques devra être effectuée avant l'envoi à l'égout, à l'aide d'un dispositif placé à l'intérieur de l'établissement et permettant une vérification facile. Les tolérances sont les suivantes pour les sulfures, dosés en SNa :

0,05 0/00 sans addition de chaux ;

0,50 0/00 si on ajoute 1 gr. de chaux par litre.

Dans l'industrie de la distillation, de la houille il existe des ateliers de traitement de sous-produits qui tombent sous le coup de l'arrêté préfectoral ; nous voulons parler des ateliers de traitement des eaux ammoniacales. Ces eaux, recueillies dans les baril-

lets, les siphons, les canalisations, les appareils de lavage du gaz d'éclairage, contiennent surtout du carbonate, du chlorhydrate et du sulfhydrate d'ammoniaque ; dans le traitement qui consiste à distiller les eaux pour en dégager les sels ammoniacaux volatils et fixes, et à traiter ces vapeurs par de l'acide sulfurique pour produire du sulfate d'ammoniaque, il se dégage des bacs d'absorption, des torrents de gaz résiduels contenant de l'hydrogène sulfuré. Jusqu'à présent, dans la plupart des usines, on se contentait de faire passer les gaz dans un foyer brûleur avant de les envoyer à la cheminée ; on transformait ainsi H^2S en SO^2 , ce qui ne résolvait pas évidemment le problème.

Nous avons essayé de purifier ces eaux ammoniacales avant leur traitement par l'acide sulfurique, et nos recherches poursuivies dans un but industriel nous ont amené à faire une étude de laboratoire qui nous a permis de tirer des conclusions pouvant s'appliquer à tout établissement dégageant des vapeurs d'hydrogène sulfuré. Avant de rentrer dans le détail de ces recherches, rappelons brièvement les essais déjà tentés dans cet ordre d'idées.

M. Chevalet (Congrès du Gaz 1896) se servait de son laveur à plateaux dans lequel, au lieu des frisons de menuisier qu'il y place d'habitude, il met des copeaux de fer oxydés à l'air humide ; l'eau ammoniacale coule dans ce scrubber, et, si l'opération se fait lentement, on trouve en bas du scrubber de l'eau ammoniacale désulfurée ; elle est limpide, jaunâtre et n'a plus d'odeur repoussante. Pour que l'opération soit continue, M. Chevalet laisse le scrubber ouvert à la partie inférieure et à la partie supérieure, de façon que l'air ait accès dans l'appareil et, au besoin, il fait appel d'air au moyen d'un tuyau relié à une cheminée. L'oxyde de fer qui se trouve dans les copeaux de fer s'empare du soufre de l'eau, comme dans l'opération de la désulfuration du gaz, et l'air qui pénètre dans le scrubber oxyde le sulfure de fer formé, pour régénérer le peroxyde de fer. Le procédé est peu actif, le sulfure de fer formé sur les copeaux s'oxydant très lentement à l'air humide.

La plupart des autres expérimentateurs ont traité les gaz rési-

duels, sortant, soit des évaporateurs, soit des saturateurs à SO^4H^2 -Chur (D.R.P. N° 166973) dirige les gaz résiduels dans un gazomètre à plusieurs cloches contenant de l'eau de chaux, où ils sont absorbés à la longue, ou bien (D.R.P. N° 188814) dispose au bout des dissociateurs un récipient spécial contenant de la chaux ; l'ammoniacque est absorbé, CO^2 , H^2S sont retenus et l'eau de chaux contenant NH^3 est ensuite traitée par la vapeur ; c'est un procédé coûteux ; de plus le traitement de l'eau de chaux par la vapeur reforme en partie H^2S .

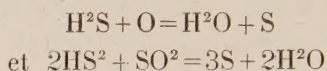
Chateau (Bulletin Société Chimie 36-195) fait passer les gaz dans une colonne contenant un mélange de coke, d'oxyde de fer, et de gypse. Du haut de la tour tombe en pluie une solution de sulfate de fer ; à la sortie de la tour, les gaz passent dans un four système Michel Perret, brûlent avec de la poudre d'anthracite ; mais l'action nuisible du gaz sulfureux n'est qu'en partie détruite par ce procédé.

On a également suggéré en Angleterre (Rapports des Alcalis Inspectors S. 29, 114, 115) de brûler les gaz inertes et d'absorber les gaz de combustion par CO^3Ca dans une tour de Gay-Lussac remplie de pierres à chaux et arrosée d'eau ; on obtenait ainsi, au bas de la tour du bisulfite de calcium.

Hemingway (Engl. Patent 9432-1899) ne brûle qu'une partie de l' H^2S , lave SO^2 formé dans une tour arrosée d'ammoniacque ; il se forme du sulfite d'ammoniacque et l'autre partie d' H^2S non brûlé est envoyée dans une 2^e tour arrosée par ce sulfite d'ammoniacque, et du sulfate de fer, qui se transforment en sulfate de fer et sulfate d'ammoniacque.

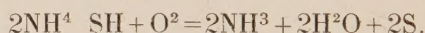
Field (D.R.P. 192533) absorbe H^2S par de l'oxyde de manganèse. Kunheim (D.R.P. N° 26422) fait passer dans l'eau ammoniacale brute un courant d'air qui sépare H^2S et NH^3 ; le mélange gazeux est envoyé dans un épurateur contenant de l'oxyde de fer finement divisé qui absorbe H^2S . Mais les manutentions de l'épuration sont dispersées, et que fait-on du sulfure de fer qu'on ne peut envoyer à l'égout ?

La Société Rhenania (D.R.P. 173239) fait brûler les gaz contenant H^2S dans un four rempli de bauxite ; il se formerait :



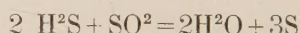
cette dernière réaction étant malheureusement réversible à la température employée. Ce procédé est cependant employé en Angleterre pour les gaz délétères qui nous intéressent ; il est très onéreux cependant et ne subsiste que grâce aux exigences des « Alkali-inspectors » qui surveillent l'empoisonnement de l'air.

Dans ces dernières années, on a proposé le charbon actif. A. B. Ray et N.-K. Chaney (American Institut chem. Eng. 1925 T. 15 N° 1) ont montré que le charbon activé était économiquement utilisé pour filtrer les gaz malodorants. En Allemagne, on s'est servi du charbon actif Bayer (D.R.P. 303.862, 338.829, 398.171) et l'on emploie comme adjuvant ou catalyseur soit l'ammoniac des gaz délétères, soit des amines. Le Docteur Engelhardt (Rapport de la Commission de Fabrication du Congrès du Gaz 1928) pense que l'hydrogène sulfuré et l'ammoniac (ou leur composé le plus simple, le sulfhydrate d'ammoniaque) s'oxydent en présence de l'oxygène et du charbon actif :



Ce procédé est utilisé pour l'épuration du gaz à la mine d'August Vicoria, à Recklinghausen.

Young (Engl. Patent 1310-1880) brûle le mélange gazeux sortant des saturateurs et qui contient un peu d'ammoniaque avec H^2S , CO^2 , HCN et lave les gaz pour en enlever le sulfite et le sulfate formés ; dans les solutions ainsi obtenues, il oxyde alors par un courant d'air chaud le sulfite en sulfate. C'est ce procédé que Burkheiser (D.R.P. 212-209, 215.907, 217.315, 222-46) a voulu appliquer au gaz d'éclairage lui-même. Walter Feld (D. R.P. 202.349) sature l'huile lourde avec de l'acide sulfureux et y fait passer ensuite les gaz chargés d' H^2S :



Le soufre reste dissous dans l'huile chaude ; mais nous ne savons pas si ce procédé a été appliqué au cas des gaz inertes qui nous occupent. Il a été appliqué à l'usine à gaz de Königsberg et dans la Rhur aux cokeries des Mines de « Fröhliche Morgensonne », à Wattenscheid, à l'épuration du gaz d'éclairage.

Le Dr Bähr (Gas und Wasserfach, Fev. 1928) fait passer le gaz chargé d' H^2S et de NH^3 dans un tube chauffé contenant un catalyseur, et brûle uniquement H^2S , qui transformé en SO^2 et convenablement refroidi, donnera avec NH^3 du sulfite d'ammonium. Ce procédé est employé à Dortmund, à la mine Tremonia et pourrait être appliqué au mélange gazeux qui sort des appareils de traitement des eaux ammoniacales, quoiqu'en principe ces gaz résiduels très chargés de vapeur d'eau ne doivent pas contenir d'ammoniaque.

Still (brevet français 618-348) lave les gaz chargés d' H^2S dans une suspension aqueuse de carbonates ferreux et ferrique, ayant une faible teneur en fer (Max. 2 0/0). Le liquide est ensuite régénéré par traitement à l'air, il circule en circuit fermé un temps suffisamment long pour que le soufre élémentaire accumulé vaille en quantité plusieurs fois le fer en suspension, mais l'oxydation du sulfure de fer par un courant d'air est extrêmement lente.

Enfin Frantz Fischer et Paul Diltey épurent (Brenstoff Chemie. 15 avril 1928) les gaz industriels chargés d' H^2S par des solutions alcalines de ferri-cyanure ; procédé très coûteux.

La plupart des méthodes de désulfuration ci-dessus énoncées sont basées sur l'oxydation de l'hydrogène sulfuré contenu soit dans l'eau ammoniacale, soit dans les gaz résiduels après absorption dans SO^4H^2 de l'ammoniaque dégagée par le traitement de cette eau.

L'oxydation de l'hydrogène sulfuré dans l'eau ammoniacale est une réaction lente. Dans notre étude, que nous allons maintenant exposer, nous avons cherché le moyen d'augmenter la vitesse de cette réaction. Nous y sommes parvenus :

A) en oxydant l'eau ammoniacale par action de l'air en présence de solutions de sels métalliques, ajoutés en quantité infinitésimale et jouant le rôle de catalyseurs ;

B) en oxydant l'eau ammoniacale par action simultanée de l'air et d'un courant électrique continu ou alternatif ;

C) en oxydant l'eau par action simultanée de l'air, d'un courant électrique et d'un catalyseur (ou d'un mélange de catalyseurs). Dans ce cas, nous avons noté que, pour certains sels métalliques, il se produisait une réaction que nous appellerons « Electrocatalytique », en ce sens que le courant, en plus de son action propre, augmente sensiblement l'action du catalyseur oxydant ; autrement dit, sous l'action combinée du courant et du catalyseur l'oxydation par l'air de l'eau ammoniacale est plus ou moins activée.

Avant d'entrer dans le détail de ces essais, nous avons pensé qu'il était intéressant de connaître la composition des eaux ammoniacales, et nous avons analysé des échantillons d'eau provenant de divers procédés de distillation de la houille. Nous avons noté les différences de composition, et avons remarqué que cette différence de composition varie, pour une même eau, avec la durée de son emmagasinage. Cette observation explique pourquoi, dans nos recherches de laboratoire, nous avons été conduits à faire nos expériences sur une eau ammoniacale préparée, et par suite de composition constante.

L'ensemble de cette étude sera donc divisée en cinq chapitres :

I. Etude des eaux ammoniacales, leur différence de composition, choix d'une solution de sulfure d'ammonium ;

II. Désulfuration catalytique de l'eau ;

III. Désulfuration électrolytique ;

IV. Désulfuration électrocatalytique ;

V. Essais d'application à l'eau ammoniacale.

Avant de commencer l'exposé de notre étude, nous adressons nos remerciements émus à MM. les Professeurs Lebeau et Damiens, auprès de qui nous avons toujours trouvé le meilleur accueil et qui n'ont jamais cessé de nous témoigner un indulgent intérêt. Nous prions aussi M. Poczobut, ingénieur E.P.C., de croire à notre vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il

nous a constamment prodigués, pour sa documentation personnelle et son concours de tous les instants. Nous adressons nos sincères remerciements à M. Lebocq, ingénieur I. C. P., qui ne nous a jamais ménagé ni son temps, ni sa peine et qui nous a ainsi facilité notre tâche, trop souvent entravée par nos occupations industrielles.

CHAPITRE I

ETUDE DES EAUX AMMONIACALES

Nous avons analysé différents échantillons d'eaux ammoniacales encore fraîches (c'est-à-dire ayant à peine 8 jours d'emmagasinement) et qui provenaient de divers modes de distillation de la houille : 1° dans des cornues horizontales chargées à la main, distillant en 4 heures et incomplètement chargées en charbon ; 2° dans des cornues horizontales chargées mécaniquement (donc complètement) et distillant en 8 heures ; 3° dans des chambres inclinées dites « de Munich » ; 4° dans des cornues verticales. Sur chaque échantillon nous avons dosé l'ammoniaque, les carbonates, les chlorures, le soufre (total, à l'état de sulfite, d'hypo-sulfite, de sulfate, de sulfocyanure) et le cyanogène (à l'état de cyanure et de sulfocyanure). Pour la plupart de ces dosages, nous avons suivi les méthodes indiquées par M. Sainte-Claire-Deville dans son « Manuel de Chimie Gazière ». Rappelons-les très brièvement.

Ammoniaque volatile par distillation de l'eau ; on recueille le distillat dans un vase contenant un peu d'acide sulfurique titré en présence d'hélianthine et on mesure la quantité totale d'acide titré nécessaire pour teinter l'hélianthine en rouge.

L'ammoniaque fixe se dose de la même façon, après avoir mis dans le ballon un excès de potasse ; elle est donnée par la différence des deux essais, le dernier donnant un chiffre d'ammoniaque supérieur au premier.

Carbonate. — On introduit l'eau à analyser dans un ballon où l'on fait bouillir de l'eau additionnée de chlorure de baryum ammoniacal et on pèse le précipité de carbonate de baryum.

Chlorure. — L'eau ammoniacale, préalablement réduite à la moitié de son volume (pour chasser H^2S) est mélangée avec 5 à 6 gr. de mélange carbonate de sodium, carbonate de potassium, nitrate de potassium, on évapore et on chauffe jusqu'à fusion complète. Repris par l'eau bouillante et acidifié par l'acide azotique, le liquide est précipité par le nitrate d'argent. Le précipité de chlorure d'argent est pesé.

Soufre total. — Nous avons employé la méthode de Dyson : dans un flacon de 500 cc. on verse 100 cc. de solution d'acide chlorhydrique au 1/3 saturée de brome et 150 cc. d'eau de brome; on y fait écouler 50 cc. de l'eau à analyser, on secoue le flacon, on verse son contenu dans un verre de Bohême qu'on porte à l'étuve jusqu'à l'évaporation de l'excès de brome. On précipite alors par le chlorure de baryum l'acide sulfurique provenant de l'oxydation du soufre, et on pèse le précipité de sulfate de baryum.

Soufre des sulfures. — L'eau à analyser est mise en présence d'un excès de nitrate d'argent ; le précipité obtenu de sels d'argent est recueilli, pesé. Une partie pesée à part est broyée avec le réactif oxydant déjà utilisé pour le dosage des chlorures, le soufre est transformé en sulfate alcalin qui est fondu, repris par l'eau, la liqueur est acidifiée par l'acide chlorhydrique, additionnée de chlorure de baryum et le sulfate de baryum est pesé.

Soufre des sulfocyanures. — Les liqueurs séparées du précipité de sulfure d'argent précédent contenaient du sulfocyanure d'argent, du chlorure et du cyanure d'argent. On neutralise l'ammoniacque par l'acide azotique et on précipite les sels d'argent; dans le mélange de ces sels, on dose le soufre par le même procédé qui a été employé pour le sulfure d'argent.

Soufre des sulfites et des hyposulfites. — M. Sainte-Claire-Deville n'indique pas de dosage de soufre des sulfites, hyposulfites et même sulfates, parce qu'il n'a jamais opéré que sur des eaux fraîches. Comme cela n'était pas notre cas, nous avons, pour doser ces trois composés, employé les méthodes suivantes : On

précipite dans l'eau à analyser les sulfures, les ferrocyanures, les sulfocyanures par le sulfure de zinc, on filtre et dans la liqueur restent les sulfites et les hyposulfites. On verse dans cette solution du chlorure de strontium ; les sulfites précipitent, les hyposulfites restent solubles et on les dose par l'iode après filtration. Le précipité où se trouvent les sulfites est redissous dans l'acide chlorhydrique ; dans la solution obtenue on les dose à l'iode.

Soufre des sulfates. — On évapore pour réduire de moitié l'eau à analyser et on précipite les sulfates par le chlorure de baryum. le précipité de sulfate de baryum est pesé.

Cyanogène des sulfocyanures. — Son poids est obtenu par calcul, connaissant le poids du soufre sulfocyanique.

Cyanogène des cyanures. — On a pesé les sels d'argent solubles dans l'ammoniaque, on connaît le poids du sulfocyanure d'argent et le poids du chlorure d'argent ; par différence avec le poids total des sels d'argent solubles dans l'ammoniaque, on a le poids de cyanure d'argent (nous tenons pour négligeable la teneur en ferrocyanure). Les résultats de nos analyses sont consignés dans le tableau I. Nous avons laissé de côté les corps organiques qui entrent dans la composition de l'eau ammoniacale. Ces corps cependant jouent un rôle dans la désulfuration de l'eau ammoniacale, ainsi que nous avons pu le constater et que nous l'avons résumé au chapitre V.

Influence de la durée du séjour dans les citernes. — Nous avons pris deux échantillons d'eau ammoniacale fraîche à la sortie des laveurs à ammoniaque, l'un a été analysé immédiatement, l'autre a été conservé pendant trois mois et analysé après ce temps. Nous avons obtenu les résultats indiqués dans le tableau II. Le séjour prolongé dans les citernes produit donc une forte régression du sulfure et un fort accroissement des sulfocyanates et hyposulfites, le cyanure a presque complètement disparu. Nos résultats sont d'ailleurs conformes à ceux de M. Lewis Bailey, du ministère de l'hygiène en Angleterre, inspecteur en chef sous le régime de la loi régissant les usines d'alcali, qu'il

TABLEAU I.
Composition des Eaux ammoniacales.

NATURE DES EAUX	Degré Baumé	AMMONIAQUE			CO ₂ gr. par litre	DI gr. par litre	SOUFRE						CYANOGENÈ			
		Volatil gr. par litre	Fixe gr. par litre	Total			Sulfure gr. par litre	Sulfite gr. par litre	Hypo-sulfite gr. par litre	Sulfate gr. par litre	S.C.N. gr. par litre	Total gr. par litre	par oxyd. avec l'ir	C.N. gr. par litre	S.C.N. gr. par litre	Total gr. par litre
Chambres inclinées...	3,3	17,7	2,40	20,1	22,9	2,5	1,91	0,09	0,18	0,06	0,75	2,99	2,91	0,25	0,61	0,86
	2,5	13,8	1,5	15,3	22,4	1,4	1,35	0,06	0,53	—	0,17	2,11	2,25	0,28	0,13	0,41
	2,9	16,2	1,5	17,7	21,6	2,3	1,55	0,02	0,24	0,05	0,38	2,24	2,28	0,28	0,42	0,70
Cornues horizontales chargées mé- caniquement.....	2,85	16,3	1,7	18,0	20,9	2,8	1,68	—	0,04	0,05	0,34	2,11	2,05	0,27	0,27	0,54
	2,30	14,2	2,1	16,3	22,4	1,9	1,38	—	0,18	0,06	0,38	2,00	2,20	0,19	0,22	0,41
	2,30	15,8	2,4	18,2	20,5	2,85	1,70	0,04	0,04	0,05	0,18	2,01	2,10	0,15	0,32	0,47
Cornues horizontales chargées à la main.....	2,42	13,1	2,2	15,3	17,8	3,18	1,64	0,02	0,04	0,05	0,42	2,16	2,14	0,17	0,34	0,51
	2,25	14,2	1,9	16,1	16,2	2,8	1,65	0,03	0,05	—	0,36	2,05	2,20	0,18	0,22	0,40
	2,20	12,2	2,14	14,6	15,3	5,0	1,60	0,04	0,18	0,05	0,58	2,45	2,60	0,22	0,45	0,67
Cornues nationales	2,38	11,9	2,5	14,4	14,7	4,9	1,55	0,03	0,06	0,08	0,65	2,37	2,25	0,31	0,53	0,84
	2,45	12,4	2,6	15,0	15,2	4,2	1,70	0,02	0,08	0,06	0,52	2,38	2,35	0,30	0,35	0,65

TABLEAU II

Influence de la durée de séjour dans les citernes
sur l'eau ammoniacale

Nature de l'eau	SCN grammes par litres	Sulfures grammes par litre	Sulfates grammes par litre	Hyposulfites grammes par litre
Eau ammonia- cale fraîche....	0,71	1,95	0,05	0,08
Eau conservée trois mois dans un récipient en grès...	1,52	0,75	0,30	0,44

TABLEAU III

Nature de l'eau	SCN	Sulfures	Sulfates	Hyposulfites
Eau fraîche.....	23,4 %	72,8 %	0,7 %	3,1 %
Eau conservée trois mois.....	57,9 %	21,2 %	4,6 %	16,4 %

présente dans sa communication à l'assemblée des Ingénieurs chimistes de Leeds le 1^{er} juillet 1925 et qui sont indiqués dans le tableau III.

On voit combien la question de la désulfuration de l'eau ammoniacale est complexe, et nous ne pouvions dans ces conditions songer à faire une étude suivie et prolongée sur de l'eau ammoniacale tout venant. Nous avons, après des tâtonnements, préparé une eau dont la composition est la suivante : la solution de sulfure d'ammonium commercial, contenant 10 0/0 environ d'H²S est étendue de 3 à 1.000 et additionnée d'une trace d'ammoniaque (0 cc., 2 0/00). Nous avons ainsi une eau dont la

concentration en H^2S était le dixième environ des eaux ammoniacales de l'industrie du gaz.

C'est sur cette eau que nous avons fait tous les essais qui sont consignés dans les chapitres suivants ; pour en éviter l'oxydation, nous l'avons conservée dans des flacons bien bouchés, dont nous maintenions le plein en ajoutant au fur et à mesure des boules de verre. Pour plus de précision, nous prenions le titre de cette eau à chaque série d'essais.

Détermination du titre de la solution. — 10 cc. de la solution sont étendus à 100 dans un ballon gradué. On ferme le ballon à la main et on le renverse 3 fois sans agiter violemment (pour éviter la formation de bulles d'air qui pourraient oxyder légèrement la solution). On prend 10 cc. de ce liquide qui sont versés dans un verre de bohème dans lequel on a préalablement fait couler au moyen d'une burette de Mohr, 20 cc. d'une solution titrée d'iode (telle que 1 cc. de cette solution correspond à 0 milligr., 042 d' H^2S) et 2 cc. de solution d'acide acétique à 40 0/0. La décoloration de l'iode est alors obtenue en versant 10 cc. d'une solution titrée d'hyposulfite de soude à 1 gr. 27 0/00. On revient sous la burette de Mohr, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon fraîchement préparée et on fait couler goutte à goutte l'iode de la burette jusqu'à coloration bleue : soit n le nombre de centimètres cubes d'iode nécessaires. N représente la quantité d'iode ayant oxydé dans la solution tout le soufre qui s'y trouve, à l'état de H^2S comme à l'état de SO^2 ou de S^2O^3 . Le liquide restant dans le ballon de 100 est alors additionné de 5 gr. de carbonate de plomb ; après un mélange intime on filtre, on prend 10 cc. du filtrat, ne noircissant plus le papier à acétate de plomb, et on les traite de la même façon que ci-dessus. Soit n' le nombre de centimètres cubes d'iode nécessaires ; n' représente la quantité d'iode ayant oxydé dans la solution uniquement les corps réducteurs tels que SO^2 , S^2O^3 . Donc $(n-n')$ est le titre de la solution en H^2S , il correspond à une teneur de $(n-n') \times 0$ milligr., 042 d' H^2S par centimètre cube de la solution primitive. C'est ce mode opératoire que nous avons adopté dans tous nos essais pour doser l' H^2S absorbé.

Un voltmètre et un ampèremètre nous renseignaient exactement sur la nature du courant qui traversait, pendant chaque essai, ces électrodes. Ce tube à électrodes a été utilisé dans les expériences décrites aux chapitres III et IV.

Pour étudier l'action des catalyseurs, nous avons introduit dans le tube de 250, 50 cc. de l'eau ammoniacale préparée dont la composition a été donnée plus haut et quelques gouttes de solutions de sels métalliques. Après une agitation d'une demi-heure, nous avons vidé le tube, filtré rapidement le liquide à l'abri de l'air, dont nous avons prélevé 10 cc. qui ont été étendus à 100 cc. C'est sur ces 100 cc. que nous avons fait le dosage de l'H²S absorbé, par la méthode indiquée pour la détermination du titre de la solution de sulfure d'ammonium.

Nous avons pris comme catalyseurs des sels des métaux suivants : chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, aluminium, cuivre, zinc et étain.

Chrome — Nous avons fait d'abord une solution dans l'eau distillée de sulfate de chrome pur (SO⁴)³Cr², 18 H²O contenant 4 atomes milligrammes de chrome pour 100 cc (c.à.d. 1 gr. 43 de sulfate pour 100 cc.). C'est ce chiffre de 4 atomes milligrammes de métal pour 100 cc. que nous avons primitivement adopté pour toutes les solutions essayées. Mais cette concentration s'étant montrée trop forte pour certains métaux employés, nous avons finalement dilué toutes ces solutions au 1/4 et nous avons donc eu des solutions à 1 atome milligramme de métal par 100 cc.; nous avons ajouté aux 50 cc. d'eau ammoniacale préparée des quantités variant entre 0 cc., 2 et 4 à 6 cc. de ces solutions. On voit qu'il s'agit bien de doses infinitésimales. Pour ne pas augmenter le volume du liquide à agiter dans le tube, au détriment de l'air qui s'y trouve enfermé, nous revenions, dès 2 cc. à ajouter, aux solutions concentrées c.à.d. que nous mettions 0 cc. 5-0 cc. 6, etc., de solution à 4 atomes milligrammes au lieu de 2 cc., 2 cc., 4 de solution à 1 atome milligramme.

Pour la solution de sulfate de chrome à $\frac{1 \text{ gr. } 43}{4} = 0 \text{ gr. } 36$ pour 100, nous avons obtenu les résultats consignés au tableau

n° VII et qui, si l'on porte en abscisse les quantités de solution introduite dans le tube, et en ordonnées, les rendements d' H^2S absorbé, nous ont donné une série de points qui forment la courbe γ de la fig. 5. Pour mieux montrer le rôle du courant électrique, nous avons réuni dans le même tableau les résultats obtenus avec le chrome seul, d'une part, et le chrome et le courant électrique, d'autre part. Nous avons pu ainsi construire deux courbes correspondant à chacun des deux procédés ; c'est pourquoi tous nos résultats sont consignés au chapitre IV.

Manganèse. — Solution dans l'eau distillée de sulfate de manganèse pur SO^4Mn , 5 H^2O , à 1 atome milligramme de manganèse pour 100 cc., c'est-à-dire 0 gr. 24 de sulfate pour 100 cc. Les résultats donnent le tableau N° VIII et la courbe γ de la figure 6.

Fer. — Solution dans l'eau distillée de sulfate ferreux pur SO^4Fe , 7 H^2O à 1 atome milligramme de fer pour 100 cc., soit 0 gr. 28 de sulfate pour 100 cc. Les résultats sont consignés dans le tableau N° IX et donnent la courbe γ de la figure 7.

Cobalt. — Solution dans l'eau distillée de sulfate de cobalt pur SO^4Co , 7 H^2O à 1 atome milligramme de cobalt pour 100 cc., soit 0 gr. 28 de sulfate pour 100 cc. Les résultats sont consignés dans le tableau N° X et donnent la courbe γ de la fig. 8.

Nickel. — Solution dans l'eau distillée de sulfate de nickel pur SO^4Ni , 7 H^2O à 1 atome milligramme de nickel pour 100 cc., soit 0 gr. 28 de sulfate pour 100 cc. Les résultats sont consignés dans le tableau N° XI et donnent la courbe γ de la fig. 9.

Pour ces cinq séries d'essais, que nous avons à dessein rapprochés, on constate que ces cinq corps voisins dans la classification de Mendéléef ont un pouvoir absorbant vis-à-vis de l' H^2S qui croît avec le poids atomique. La courbe qui est presque une horizontale dans le cas du chrome, se redresse avec chacun des corps suivants de la classification pour devenir extrêmement rapide avec le nickel. Le nickel est donc le seul catalyseur intéressant.

Les autres métaux essayés ne sont guère actifs. Ce sont :

Cuivre. — Solution dans l'eau distillée de sulfate de cuivre pur SO_4Cu , 5 H_2O à 1 atome milligramme de cuivre pour 100 cc., soit 0 gr. 25 de sulfate pour 100 cc. Les résultats sont consignés dans le tableau N° XII et donnent la courbe γ de la fig. 10.

Zinc. — Solution dans l'eau distillée de sulfate de zinc pur SO_4Zn , 7 H_2O à un atome milligramme de zinc pour 100 cc., soit 0 gr. 287 de sulfate pour 100 cc. Les résultats sont consignés dans le tableau N° XIII et donnent la courbe γ de la fig. 11.

Aluminium. — Solution dans l'eau distillée de sulfate d'aluminium pur $(\text{SO}_4)_3\text{Al}^2$, 18 H_2O à 1 atome milligramme d'aluminium pour 100 cc., soit 0 gr. 33 de sulfate pour 100 cc. Les résultats sont consignés dans le tableau N° XIV et donnent la courbe γ de la fig. 12.

Etain. — Nous avons essayé le chlorure stanneux qui est un catalyseur très actif dans un certain nombre de réactions. La solution adoptée est une solution dans l'eau distillée de chlorure stanneux SnCl_2 , 2 H_2O à un atome milligramme d'étain pour 100 cc., soit 0 gr. 225 de chlorure pour 100 cc. Les résultats sont consignés dans le tableau N° XV et donnent la courbe γ de la fig. 13.

CHAPITRE III

ESSAIS ELECTROLYTIQUES

Nous nous sommes servis du tube à électrodes de l'appareil précédemment décrit et nous avons étudié : 1°) l'action d'un courant continu de 40 volts et de 0 ampère, 1 en fonction du temps, sur un échantillon de 50 cc. de l'eau ammoniacale préparée ; 2°) l'action, pendant une demi-heure, d'un courant continu d'intensité croissante, sur ces mêmes échantillons. Les résultats sont consignés dans les tableaux N° IV et V et donnent les courbes fig. 2 et 3.

TABLEAU IV

Absorption de l'hydrogène sulfuré en fonction du temps
(courant continu de 40 volts et de 0,10 ampère)

Durée du passage du courant	cm ³ d'iode lus après électrolyse, sans addition de carbonate de plomb n	cm ³ d'iode lus après électrolyse après addition de carbonate de plomb n'	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode) n — n' = p	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode) q	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode) q — p	Rendement (H ² S absorbé) pour cent) $\frac{q - p}{q}$
5 minutes	27,75	22,40	5,35	6,1	0,75	12 %
10 minutes	27,20	22,20	5,00	6,1	1,10	18 %
20 minutes	27,10	22,50	4,60	6,1	1,50	25 %
30 minutes	26,60	22,50	4,10	6,1	2,00	33 %
40 minutes	25,95	22,30	3,65	6,1	2,45	40 %
60 minutes	25,55	22,65	2,90	6,0	3,10	52 %
1 heure 15	24,80	22,40	2,40	6,0	3,60	60 %
1 heure 30	24,60	22,85	1,75	6,0	4,25	71 %
2 heures	23,50	22,40	1,10	6,0	4,90	82 %
3 heures	22,35	22,30	0,05	6,0	5,95	99 %

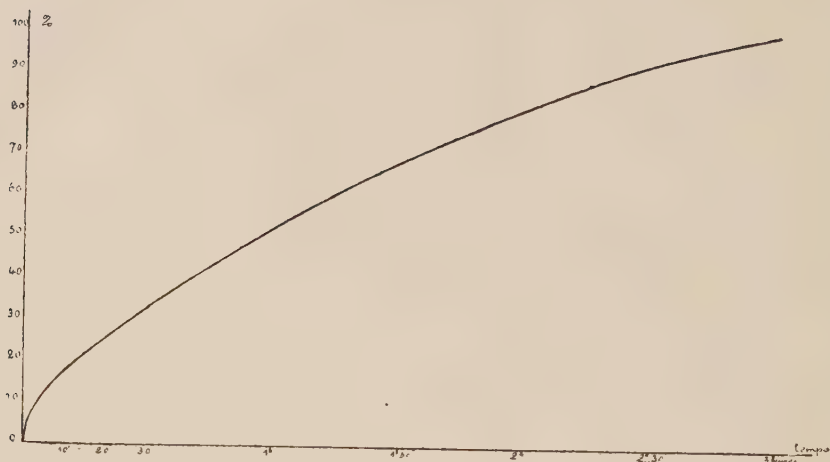


FIG. 2. — Absorption de l'hydrogène sulfuré en fonction du temps.

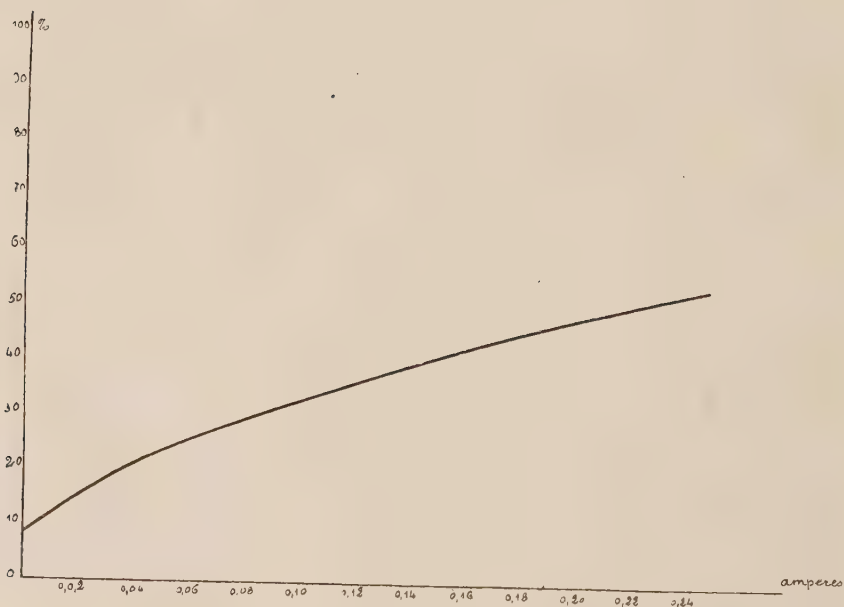


FIG. 3. — Absorption de l'hydrogène sulfuré en fonction de l'intensité du courant.

TABLEAU V

**Absorption de l'hydrogène sulfuré en fonction
de l'intensité de courant**

Intensité du courant	cm ³ d'iode lus après électrolyse sans addition de carbonate de plomb	cm ³ d'iode lus après électrolyse après addition de carbonate de plomb	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode)	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode)	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode)	Rendement (H ² S absorbé pour cent)
	n	n'	n - n' = p	q	q - p	$\frac{q - p}{q}$
Ampères						
0,04	25,80	21,45	4,65	5,90	1,25	21 %
0,08	25,40	21,25	4,15	5,90	1,75	29,5 %
0,10	25,80	21,85	3,95	5,90	1,95	33 %
0,12	25,10	21,35	3,75	5,90	2,15	36,5 %
0,16	24,85	21,50	3,35	5,90	2,55	43 %
0,20	24,60	21,60	3,00	5,90	2,90	49 %
0,25	24,10	21,45	2,65	5,90	3,25	55 %

TABLEAU VI

**Absorption de l'hydrogène sulfuré en fonction
de la température**

Température						
0°	25,35	21,30	4,05	5,90	1,85	31,5 %
10°	25,25	21,25	4,00	5,90	1,90	32,5 %
20°	25,20	21,30	3,90	5,90	2,00	33,5 %
30°	25,30	21,45	3,85	5,90	2,05	35 %
40°	25,20	21,40	3,80	5,90	2,10	36 %
50°	24,85	21,20	3,65	5,90	2,25	38 %

Nous avons également étudié l'influence de la température sur l'électrolyse de la solution de sulfure d'ammonium ; pour cela, nous avons introduit le tube à électrodes précédent dans un

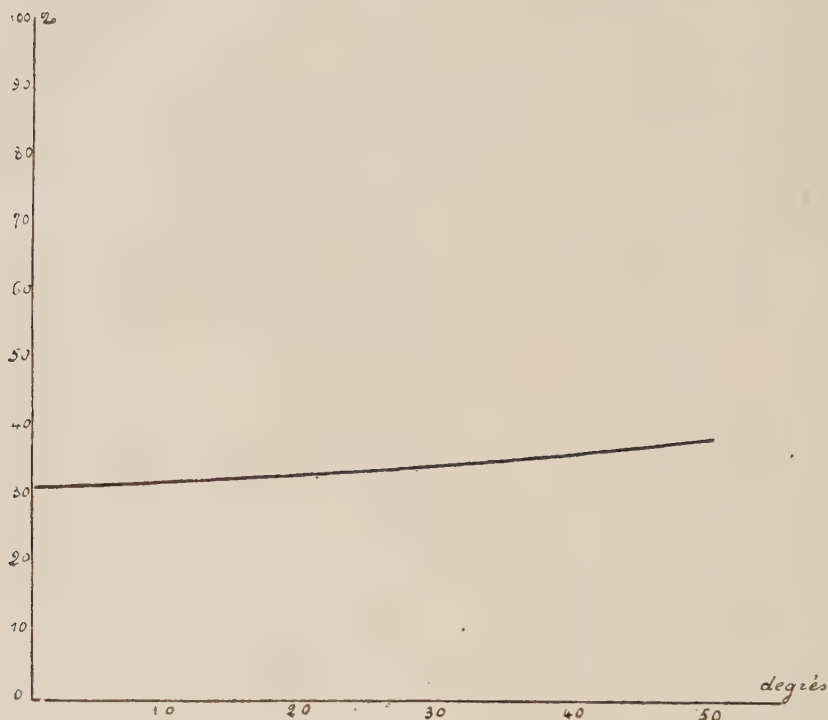


FIG. 4

gros manchon de verre fermé à ses deux extrémités par deux bouchons de liège et qui pouvait être rempli soit de glace pilée, soit d'eau ou d'huile portée à une certaine température. Pour éviter les variations de température pendant l'agitation d'une demi-heure, ce manchon était extérieurement enroulé de tresses d'amiante, sur lesquelles on avait disposé des coquilles de liège et du papier goudronné ; de cette façon nous n'avons pas observé de variations de température supérieures à 2° pendant la demi-heure d'agitation. Nous avons été obligés de faire cette agitation à la main, les griffes de l'appareil agitateur étant trop étroites pour pouvoir serrer le manchon. Les résultats de ces essais sont consignés au tableau VI et donnent la courbe fig. 4. L'influence de la température est pour ainsi dire négligeable. Nous avons fait en outre un essai dans un laboratoire autre que celui où nous

travaillions d'habitude et qui disposait d'un courant alternatif de 0 amp. 5. Au bout d'une demi-heure d'agitation, nous avons absorbé 19 0/0 d'hydrogène sulfuré. Dans le cas du courant alternatif, comme dans celui du courant continu, l'action oxydante est donc active.

Que devient l'hydrogène sulfuré dans cette oxydation par le courant électrique ? Il est transformé en sulfate. Nous l'avons vérifié en dosant les sulfates avant et après la demi-heure d'agitation avec le courant électrique. Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants : Une prise d'essai de 50 cc. d'eau synthétique au titre de 6,2 c'est-à-dire contenant par cc. $6,2 \times 0,042 = 0$ milligr. 26 d'H²S) contenait 13 milligr. 6 d'H²S.

Cette prise a été soumise pendant un demi-heure à l'agitation et à l'action du courant électrique ; au bout de ce temps, 33 0/0 de l'H²S ont été absorbés, c'est-à-dire $13,6 \times 0,33 = 3$ milligr. 90. Nous avons fait le dosage des sulfates de cette eau, avant et après oxydation. *Avant* : précipité nul. *Après* : précipité de So⁴Ba pesant 27 milligr. 50. Ces 27 milligr. 50 de So⁴Ba correspondent à $\frac{27,5 \times 34}{233} = 4$ milligr. 01 d'H²S. Donc tout l'H²S absorbé est transformé en sulfate.

CHAPITRE IV

ESSAIS ELECTROCATALYTIQUES

Pour tous ces essais, nous avons employé le tube agité précédent, traversé par un courant de 0 amp. 1 pendant 1/2 heure. Une durée d'oscillation plus grande, une intensité de courant supérieure nous ont donné une élévation de température de la solution, avec accumulation de gaz à l'intérieur du tube, ce qui modifiait les conditions d'expérience par rapport au tube où ne passait pas de courant.

Cette série d'essais a été provoquée par une première expérience grossière :

Dans 3 flacons de verre de 200 cc. on verse 50 cc. d'eau ammoniacale tout venant ; dans deux seulement on ajoute une trace de sulfate de fer. On opère alors un brassage énergique dans chaque flacon, un des deux flacons contenant le sulfate de fer est soumis après chaque brassage, à l'action du courant électrique. On constate alors que l'eau ammoniacale ne tache plus le papier à acétate de plomb :

Après 2 brassages pour le flacon contenant SO^4Fe et soumis à l'action du courant.

Après 8 brassages pour le flacon contenant SO^1Fe .

Après 23 brassages pour le flacon ne contenant que l'eau ammoniacale.

Ainsi, sous l'action simultanée du courant et d'un catalyseur, on a, en présence d'air, une réaction oxydante énergique.

Nous avons repris les solutions de sels métalliques qui nous avaient servi au chapitre II et fait avec chacune de ces solutions dix essais en augmentant progressivement la quantité de solu-

tion catalytique introduite. Nous avons ainsi obtenu 10 points d'une courbe γ' ; si nous considérons le point a de cette courbe, qui correspond à une agitation d'une demi-heure avec courant, sans aucune addition de sel métallique, nous pouvons représenter l'action oxydante du couran seul par une parallèle à l'axe des X passant par ce point a ; comme d'autre part l'action oxydante de la solution métallique introduite est représentée, pour chaque corps, par chacune des courbes γ précédemment dessinées, il nous suffira de tracer, à partir du point a la parallèle à cette courbe pour déterminer, entre cette courbe parallèle et la courbe γ une région du plan. Nous avons hachuré celle qui représente le gain de rendement dû à l'activation du catalyseur par le courant électrique. Suivant les corps introduits, cette surface est plus ou moins grande, elle est nulle et même négative pour certains d'entre eux. Pour les raisons exposées au chapitre II, nous avons réuni dans un même tableau, pour chaque corps essayé, les résultats trouvés avec les catalyseurs sans courant et ceux trouvés avec les catalyseurs en présence du courant. Nous avons donc avec le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'aluminium, le zinc et l'étain les tableaux N^{os} VII à XV et les courbes fig. 5 à 13. Nous avons également essayé avec succès l'action d'un mélange de sulfates de nickel, de cobalt et de manganèse dont les résultats sont consignés au tableau n^o XVI.

TABLEAU VII

agitation pendant une demi-heure, avec la solution
de sulfate de *chrome*

Cm ³ de solution de chrome introduits	Cm ³ d'iode lus après traitement, sans addi- tion de car- bonate de plomb	Cm ³ d'iode lus après traitement, après addi- tion de car- bonate de plomb	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode) n-n' = p	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode) q	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode) q - p	Rendement (H ² S absorbé pour cent) $\frac{q-p}{q}$
	n	n'				
1°) avec courant						
0,2	25,75	22,10	3,65	6,1	2,45	40 %
0,4	26,15	22,20	3,95	6,1	2,15	41 %
0,8	25,70	22,15	3,55	6,1	2,55	42 %
1,0	25,70	22,30	3,40	6,1	2,70	44 %
1,5	25,65	22,15	3,50	6,1	2,60	43 %
2,0	25,60	22,20	3,40	6,1	2,70	44 %
2,5	25,50	22,15	3,35	6,1	2,75	45 %
3,0	25,60	22,20	3,40	6,1	2,70	44 %
4,0	25,60	22,30	3,30	6,0	2,70	45 %
6,0	25,40	22,15	3,25	6,0	2,75	46 %
2°) sans courant						
0,2	27,60	22,10	5,50	6,1	0,60	10 %
0,4	27,75	22,20	5,55	6,1	0,55	9 %
0,8	27,70	22,15	5,55	6,1	0,55	9 %
1,0	27,70	22,25	5,45	6,1	0,65	11 %
1,5	27,65	22,30	5,35	6,1	0,75	12 %
2,0	27,55	22,10	5,45	6,1	0,65	11 %
2,5	27,40	22,05	5,35	6,1	0,75	12 %
3,0	27,60	22,15	5,45	6,1	0,65	11 %
4,0	27,60	22,25	5,35	6,0	0,65	11 %
6,0	27,25	22,00	5,25	6,0	0,75	12 %

TABLEAU VIII

Agitation pendant une demi-heure,
avec la solution de Manganèse

cm ³ de solution de manganèse introduits	cm ³ d'iode lus après traitement, sans addi- tion de car- bonate de plomb n	cm ³ d'iode lus après traitement, après addi- tion de car- bonate de plomb n'	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode) n - n' = p	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode) q	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode) q - p	Rendement (H ² S absorbé pour cent) $\frac{q - p}{q}$
1°) avec courant						
0,2	24,85	22,10	2,75	6,0	3,25	54 %
0,4	24,65	22,20	2,45	6,0	3,55	59 %
0,6	24,40	22,15	2,25	6,0	3,75	63 %
0,8	24,40	22,30	2,10	6,0	3,90	65 %
1,0	24,15	22,10	1,95	6,0	3,95	67 %
1,2	24,10	22,10	1,90	5,9	4,00	68 %
1,4	24,10	22,20	1,90	5,9	4,00	68 %
1,6	24,15	22,25	1,90	5,9	4,00	68 %
1,8	24,00	22,20	1,80	5,9	4,10	69 %
2,0	23,90	22,10	1,80	5,9	4,10	69 %
3,0	23,95	22,20	1,75	5,9	4,15	70 %
2°) sans courant						
0,2	22,75	22,10	0,65	6,0	5,35	11 %
0,4	23,05	22,20	0,85	6,0	5,15	14 %
0,6	23,15	22,20	0,95	6,0	5,05	16 %
0,8	23,30	22,30	1,00	6,0	5,00	17 %
1,0	23,20	22,10	1,10	6,0	4,90	19 %
1,2	23,30	22,10	1,10	5,9	4,80	19 %
1,4	23,40	22,20	1,20	5,9	4,70	20 %
1,6	23,40	22,20	1,20	5,9	4,70	20 %
1,8	23,45	22,25	1,20	5,9	4,70	20 %
2,0	23,30	22,10	1,20	5,9	4,70	20 %
3,0	23,40	22,15	1,25	5,9	4,65	21 %

TABLEAU IX

agitation pendant une demi-heure, avec la solution de Fer

Cm ³ de solution de fer introduits	Cm ³ d'iode lus après traitement, sans addition de carbonate de plomb n	Cm ³ d'iode lus après traitement, après addition de carbonate de plomb n'	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode) n - n' = p	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode) q	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode) q - p	Rendement (H ² S absorbé pour cent) $\frac{q - p}{q}$
<i>1°) avec courant</i>						
0,2	25,60	22,30	3,30	5,9	2,60	44 %
0,4	25,35	22,40	2,95	5,9	2,95	50 %
0,6	24,80	22,10	2,70	5,9	3,20	54 %
0,8	24,70	22,10	2,60	5,9	3,30	56 %
1,0	24,60	22,20	2,40	5,9	3,50	59 %
1,2	24,50	22,40	2,30	5,9	3,60	61 %
1,4	24,50	22,20	2,10	5,9	3,80	64 %
1,6	24,05	22,15	1,90	5,8	3,90	67 %
1,8	24,05	22,20	1,85	5,8	3,95	68 %
2,0	24,00	22,30	1,70	5,8	4,10	71 %
2,2	23,95	22,40	1,55	5,8	4,25	73 %
2,5	23,55	22,20	1,35	5,7	4,35	76 %
<i>2°) sans courant</i>						
0,2	27,65	22,30	5,35	5,9	0,55	9 %
0,4	27,60	22,30	5,30	5,9	0,60	10 %
0,6	27,30	22,10	5,20	5,9	0,70	12 %
0,8	27,30	22,20	5,10	5,9	0,80	14 %
1,0	27,25	22,30	4,95	5,9	0,95	16 %
1,2	27,10	22,40	4,70	5,9	1,20	20 %
1,4	26,70	22,20	4,50	5,9	1,40	24 %
1,6	26,55	22,30	4,25	5,8	1,55	27 %
1,8	26,15	22,20	3,95	5,8	1,85	32 %
2,0	25,95	22,15	3,80	5,8	2,00	35 %
2,2	25,75	22,20	3,55	5,8	2,25	39 %
2,5	25,45	22,30	3,15	5,7	2,55	45 %

TABLÉAU X

agitation pendant une demi-heure, avec la solution
de sulfate de Cobalt

Cm ³ de solution de cobalt introduits	Cm ³ d'iode lus après traitement, après addi- tion de car- bonate de plomb n	Cm ³ d'iode lus après traitement après addi- tion de car- bonate de plomb n'	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode) n + n' = p	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode) q	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode) q - p	Rendement H ² S absorbé pour cent $\frac{q - p}{q}$
1°) avec courant						
0,2	25,50	22,15	3,35	6,1	2,75	45 %
0,4	24,90	22,20	2,70	6,1	3,40	56 %
0,6	24,55	22,40	2,15	6,1	3,95	65 %
0,8	23,95	22,30	1,65	6,1	4,45	73 %
1,0	23,75	22,40	1,35	6,1	4,75	78 %
1,2	23,35	22,25	1,10	6,0	4,90	82 %
1,4	23,15	22,20	0,95	6,0	5,05	84 %
1,6	23,05	22,15	0,90	6,0	5,10	85 %
1,8	23,30	22,40	0,90	5,9	5,00	85 %
2,0	23,05	22,30	0,75	5,9	5,15	87 %
2°) sans courant						
0,2	27,05	22,10	4,95	6,1	1,15	19 %
0,4	26,70	22,20	4,50	6,1	1,60	26 %
0,6	26,30	22,30	4,00	6,1	2,10	34 %
0,8	26,00	22,40	3,60	6,1	2,50	41 %
1,0	25,50	22,25	3,25	6,1	2,85	47 %
1,2	25,05	22,25	2,80	6,0	3,20	53 %
1,4	24,75	22,30	2,45	6,0	3,55	59 %
1,6	24,20	22,10	2,10	6,0	3,90	65 %
1,8	24,05	22,30	1,75	5,9	4,15	70 %
2,0	23,70	22,30	1,40	5,9	4,50	76 %

TABLEAU XI

**Agitation pendant une demi-heure.
avec la solution de Nickel**

cm ³ de solution de nickel introduits	cm ³ d'iode lus après traitem-nt, sans addi- tion de car- bonate de plomb	cm ³ d'iode lus après traitem-nt, après addi- tion de car- bonate de plomb	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode)	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode)	H ² S absorbé en cm ³ d'iode)	Rendement (H ² S absorbé pour cent)
	n	n'	n — n' = p	q	q — p	$\frac{q - p}{q}$
<i>1°) avec courant</i>						
0,2	25,25	22,20	3,05	6,1	3,05	50 %
0,4	24,70	22,30	2,40	6,1	3,70	61 %
0,6	24,10	22,20	1,90	6,1	4,20	70 %
0,8	23,80	22,30	1,50	6,1	4,60	76 %
1,0	22,20	22,10	1,10	6,1	5,00	82 %
1,2	23,00	22,15	0,85	6,1	5,25	86 %
1,4	22,80	22,20	0,60	6,1	5,50	90 %
1,6	22,70	22,35	0,35	6,1	5,75	94 %
1,8	22,65	22,40	0,25	6,1	5,85	96 %
2,0	22,45	22,40	0,05	6,1	6,05	99 %
<i>2°) sans courant</i>						
0,2	25,85	22,20	3,65	6,1	2,45	40 %
0,4	25,30	22,30	3,00	6,1	3,10	51 %
0,6	24,75	22,30	2,45	6,1	3,65	60 %
0,8	24,20	22,25	1,95	6,1	4,15	68 %
1,0	23,70	22,20	1,50	6,1	4,60	75 %
1,2	23,50	22,30	1,20	6,1	4,90	80 %
1,4	23,40	22,40	1,00	6,1	5,10	84 %
1,6	23,05	22,30	0,75	6,1	5,35	88 %
1,8	22,75	22,20	0,55	6,1	5,55	91 %
2,0	22,60	22,25	0,35	6,1	5,75	94 %

TABLEAU XII

Agitation, pendant une demi-heure,
avec la solution de Cuivre

cm ³ de solution de cuivre introduits	cm ³ d'iode lus après traitement, sans addi- tion de car- bonate de plomb	cm ³ d'iode lus après traitement, après addi- tion de car- bonate de plomb	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode)	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode)	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode)	Rendement (H ² S absorbé pour cent)
	n	n'	n — n' = p	q	q — p	$\frac{q - p}{q}$
1°) avec courant						
0,4	26,25	22,30	3,95	6,0	2,05	34 %
0,8	26,15	22,35	3,80	6,0	2,20	37 %
1,2	25,70	22,20	3,50	6,0	2,50	42 %
1,6	25,50	22,30	3,20	6,0	2,80	47 %
2,0	25,05	22,10	2,95	6,0	3,05	51 %
2,4	24,80	22,30	2,50	5,8	3,30	57 %
2,8	24,25	22,20	2,05	5,8	3,75	65 %
3,2	23,90	22,15	1,75	5,8	4,05	70 %
3,6	23,75	22,25	1,50	5,8	4,30	74 %
4,0	23,55	22,20	1,35	5,8	4,45	77 %
5,0	23,40	22,30	1,10	5,8	4,70	81 %
6,0	23,35	22,30	1,05	5,8	4,75	82 %
2°) sans courant						
0,4	27,70	22,30	5,40	6,0	0,60	10 %
0,8	27,45	22,40	5,05	6,0	0,95	16 %
1,2	27,00	22,20	4,80	6,0	1,20	20 %
1,6	26,65	22,15	4,50	6,0	1,50	25 %
2,0	26,10	22,15	3,95	6,0	2,05	34 %
2,4	25,80	22,30	3,50	5,8	2,30	40 %
2,8	25,40	22,40	3,00	5,8	2,80	48 %
3,2	25,10	22,25	2,85	5,8	2,95	51 %
3,6	25,10	22,30	2,50	5,8	3,30	57 %
4,0	24,80	22,25	2,30	5,8	3,50	60 %
5,0	24,35	22,20	2,15	5,8	3,75	65 %
6,0	24,30	22,15	2,15	5,8	3,75	65 %

TABLEAU XIII

Agitation pendant une demi-heure, avec la solution de Zinc.

Cm ³ de solution de zinc introduits	Cm ³ d'iode lus après traitement, sans addition de carbonate de plomb n	Cm ³ d'iode lus après traitement, après addition de carbonate de plomb n'	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode) n — n' = p	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode) q	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode) q — p	Rendement (H ² S absorbé pour cent) $\frac{q - p}{q}$
<i>1°) avec courant</i>						
0,2	25,90	22,10	3,80	5,8	2,00	34 %
0,4	25,90	22,20	3,70	5,8	2,10	36 %
0,6	25,80	22,20	3,60	5,8	2,20	38 %
0,8	25,80	22,25	3,55	5,8	2,25	39 %
1,0	25,75	22,30	3,45	5,8	2,35	41 %
1,2	25,60	22,20	3,40	5,8	2,40	42 %
1,4	25,50	22,20	3,30	5,8	2,50	43 %
1,8	25,25	22,10	3,15	5,7	2,55	45 %
2,0	25,30	22,15	3,15	5,7	2,55	45 %
2,4	25,30	22,20	3,10	5,8	2,70	47 %
2,6	25,30	22,20	3,10	5,8	2,70	47 %
3,0	25,10	22,10	3,00	5,8	2,80	48 %
<i>2°) sans courant</i>						
0,2	26,35	22,10	4,25	5,8	0,55	9 %
0,4	26,35	22,10	4,25	5,8	0,55	9 %
0,6	26,40	22,20	4,20	5,8	0,60	10 %
0,8	26,40	22,20	4,20	5,8	0,60	10 %
1,0	26,35	22,15	4,20	5,8	0,60	10 %
1,2	26,40	22,20	4,20	5,8	0,60	10 %
1,4	26,50	22,30	4,20	5,8	0,60	10 %
1,8	26,30	22,25	4,05	5,7	0,65	11 %
2,0	26,30	22,15	4,05	5,7	0,65	11 %
2,4	26,35	22,20	4,15	5,8	0,65	11 %
2,6	26,20	22,10	4,10	5,8	0,70	12 %
3,0	26,35	22,25	4,10	5,8	0,70	12 %

TABLEAU XIV

**Agitation pendant une demi-heure,
avec la solution d'aluminium**

cm ³ de solution d'aluminium introduits	cm ³ d'iode lus après traitement, sans addi- tion de car- bonate de plomb n	cm ³ d'iode lus après traitement, après addi- tion de car- bonate de plomb n'	H ² S restant non absorbé (en cm ³ - d'iode) n — n' = p	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode) q	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode) q — p	Rendement (H ² S absorbé pour cent) $\frac{q - p}{q}$
1°) avec courant						
0,2	25,60	21,90	3,70	5,80	2,10	36 %
0,4	25,50	21,95	3,55	5,80	2,25	39 %
0,6	25,50	22,10	3,40	5,80	2,40	41 %
0,8	25,40	22,10	3,30	5,80	2,50	43 %
1,0	25,30	22,05	3,25	5,80	2,55	44 %
1,2	25,35	22,15	3,20	5,80	2,60	45 %
1,4	25,30	22,20	3,10	5,70	2,60	46 %
1,6	24,90	21,90	3,00	5,70	2,70	47 %
1,8	24,80	21,90	2,90	5,70	2,80	48 %
2,0	25,00	22,10	2,90	5,70	2,80	48 %
2°) sans courant						
0,2	27,10	21,90	5,20	5,80	0,60	10 %
0,4	27,25	22,10	5,15	5,80	0,65	11 %
0,6	27,30	22,20	5,10	5,80	0,70	12 %
0,8	27,30	22,25	5,05	5,80	0,75	13 %
1,0	27,15	22,10	5,05	5,80	0,75	13 %
1,2	27,10	22,10	5,00	5,80	0,80	14 %
1,4	26,85	21,95	4,90	5,70	0,80	14 %
1,6	26,95	22,10	4,85	5,70	0,85	15 %
1,8	27,05	22,20	4,85	5,70	0,85	15 %
2,0	26,95	22,10	4,85	5,70	0,85	15 %

TABLEAU XV

Agitation pendant une heure avec la solution d'*Etain*

cm ³ de solution d' <i>étain</i> introduits	cm ³ d'iode lus après traitement, sans addi- tion de car- bonate de plomb n .	cm ³ d'iode lus après traitement, après addi- tion de car- bonate de plomb n'	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode) n — n' = p	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode) q	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode) q — p	Rendement H ² S) absorbé pour cent) $\frac{q - p}{q}$
<i>1°) avec courant</i>						
0,4	26,00	22,10	3,9	5,8	1,90	33 %
0,8	25,95	22,05	3,9	5,8	1,90	33 %
1,2	26,00	22,20	3,8	5,8	2,00	34 %
1,6	25,95	22,15	3,8	5,8	2,00	34 %
2,0	25,55	21,10	3,65	5,6	1,95	35 %
2,4	25,50	22,90	3,40	5,6	2,20	39 %
2,8	25,35	22,20	3,15	5,6	2,45	44 %
3,2	25,05	22,25	2,80	5,6	2,80	50 %
3,6	24,50	22,00	2,50	5,6	3,10	55 %
4,0	24,30	22,10	2,20	5,6	3,40	61 %
4,4	24,05	22,25	1,80	5,6	3,80	68 %
5,0	23,40	22,10	1,30	5,6	4,30	77 %
<i>2°) sans courant</i>						
0,4	27,20	21,90	5,30	5,8	0,50	9 %
0,8	27,20	22,00	5,20	5,8	0,60	10 %
1,2	27,10	21,90	5,20	5,8	0,60	10 %
1,6	27,25	22,05	5,20	5,8	0,60	10 %
2,0	27,10	22,10	5,00	5,6	0,60	11 %
2,4	26,85	21,95	4,90	5,6	0,70	13 %
2,8	26,75	22,10	4,65	5,6	0,95	17 %
3,2	26,50	22,20	4,30	5,6	1,30	23 %
3,6	26,05	22,15	3,90	5,6	1,70	30 %
4,0	25,55	22,05	3,50	5,6	2,10	38 %
4,4	24,90	22,00	2,90	5,6	2,70	45 %
5,0	24,45	22,10	2,35	5,6	3,25	58 %

TABLEAU XVI

**Solution de sulfate de Nickel, de sulfate de Cobalt,
de sulfate de Manganèse**

(dilués au 1/10* (c'est-à-dire 1/10* atome milligramme pour 100 cc. de métal)

AGITATION PENDANT 1/4 HEURE SEULEMENT

Cm ³ de solution introduits	Cm ³ d'iode lus après traitement, sans addition de carbonate de plomb	Cm ³ d'iode lus après traitement, après addition de carbonate de plomb	H ² S restant non absorbé (en cm ³ d'iode)	H ² S initial de la solution (en cm ³ d'iode)	H ² S absorbé (en cm ³ d'iode)	Rendement (H ² S absorbé pour cent)
	n	n'	n - n' = p	q	q - p	$\frac{q - p}{q}$
<i>avec courant</i>						
0,1 Ni } 0,1 Co } 0,1 Mn }	25,9	22,3	3,60	6,2	2,60	42 %
<i>(sans courant)</i>						
0,1 Ni } 0,1 Co } 0,1 Mn }	27,1	22,5	4,60	6,2	1,60	26 %
<i>(avec courant)</i>						
0,2 Ni } 0,2 Co } 0,2 Mn }	23,0	22,4	0,60	6,2	5,60	90 %
<i>(sans courant)</i>						
0,2 Ni } 0,2 Co } 0,2 Mn }	25,1	22,2	2,90	6,2	3,30	53 %

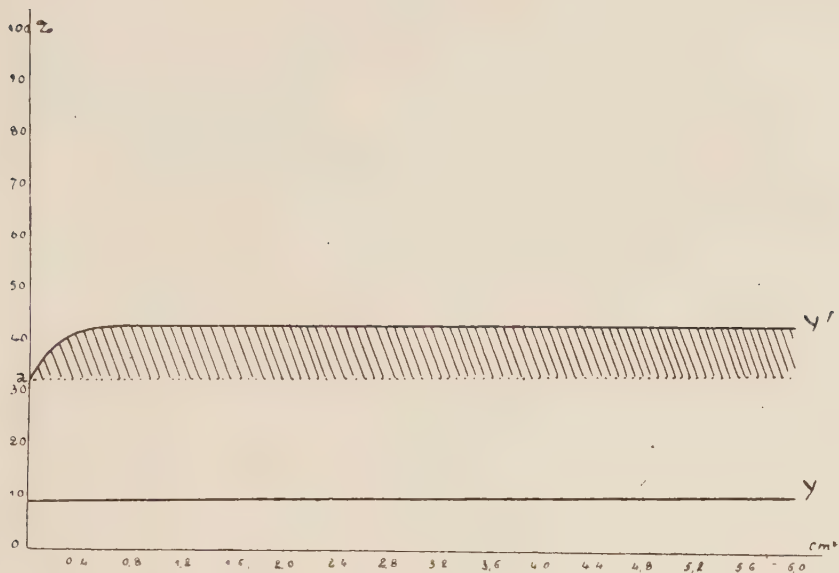


FIG. 5. — Agitation pendant une demi-heure avec la solution de sulfate de chrome.
(Voir tableau VII.)



FIG. 6. — Agitation pendant une demi-heure,
avec la solution de sulfate de manganèse (voir tableau VIII).

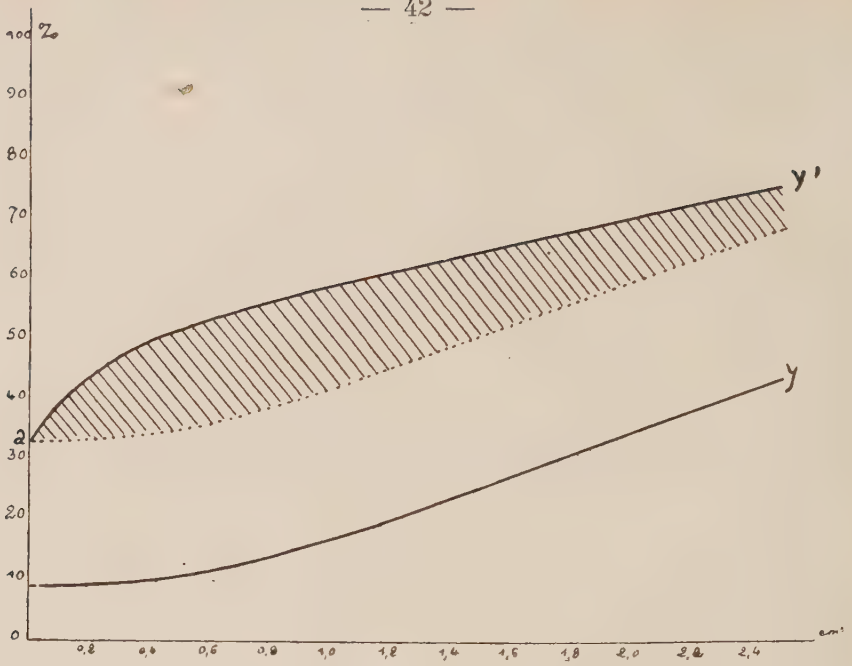


FIG. 7. — Agitation pendant une demi-heure, avec la solution de sulfate de fer (Voir tableau IX).

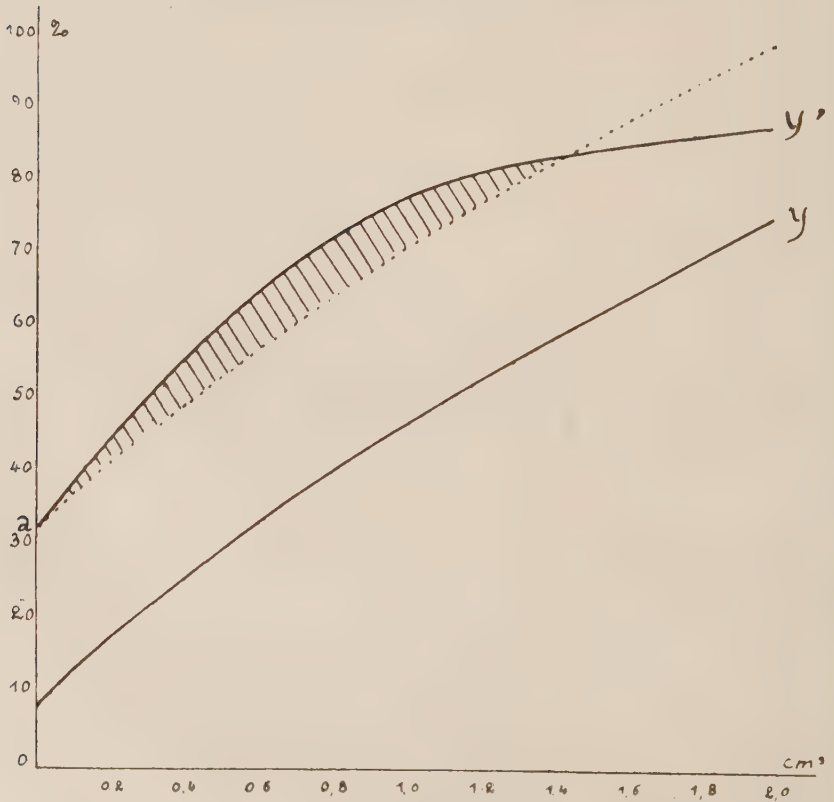


FIG. 8. — Agitation pendant une demi-heure, avec la solution de sulfate de cobalt (Voir tableau X).

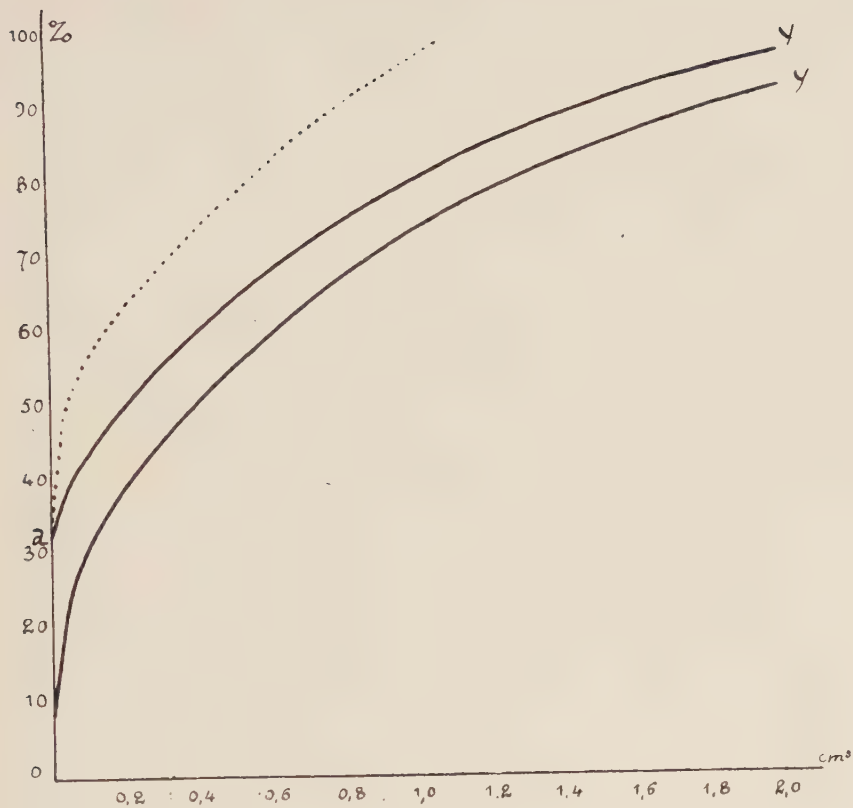


FIG. 9. — Agitation pendant une demi-heure, avec la solution de sulfate de nickel (Voir tableau XI).

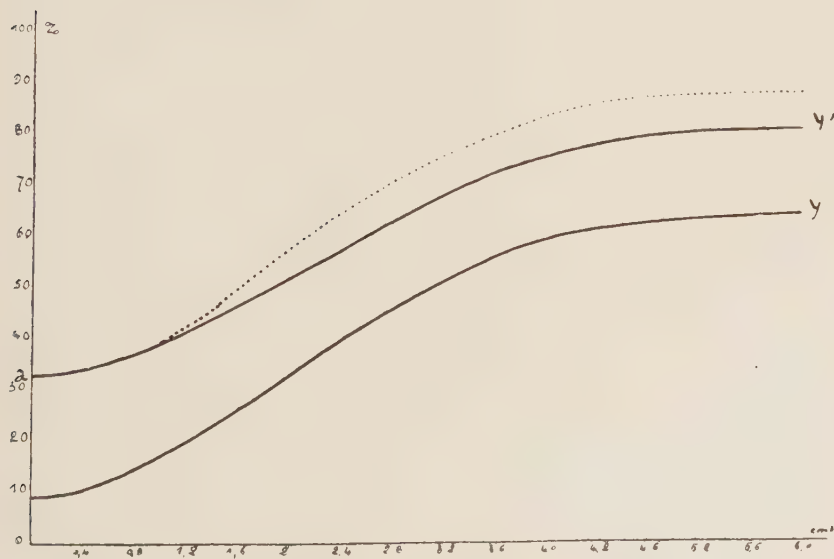


FIG. 10. — Agitation pendant une demi-heure, avec la solution de sulfate de cuivre (Voir tableau XII).

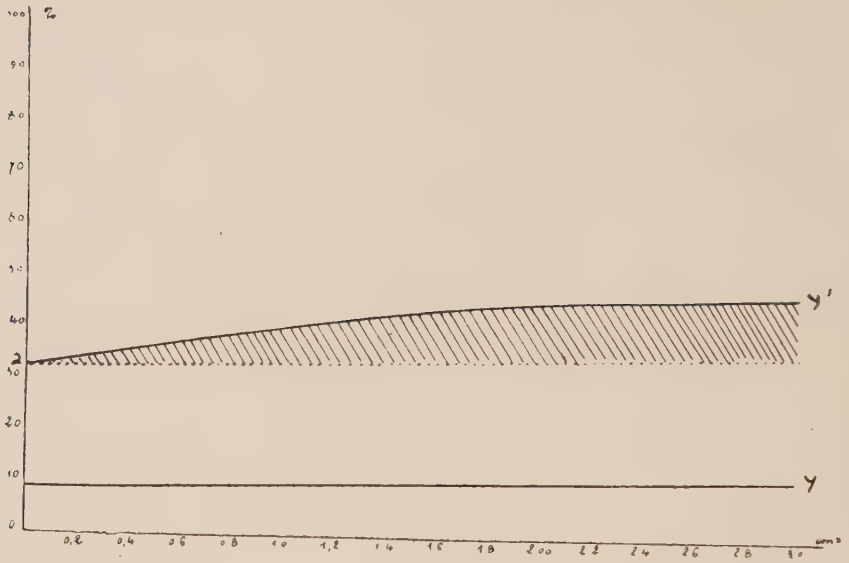


FIG. 11. — Agitation pendant une demi-heure,
avec la solution de sulfate de zinc (Voir tableau XIII)

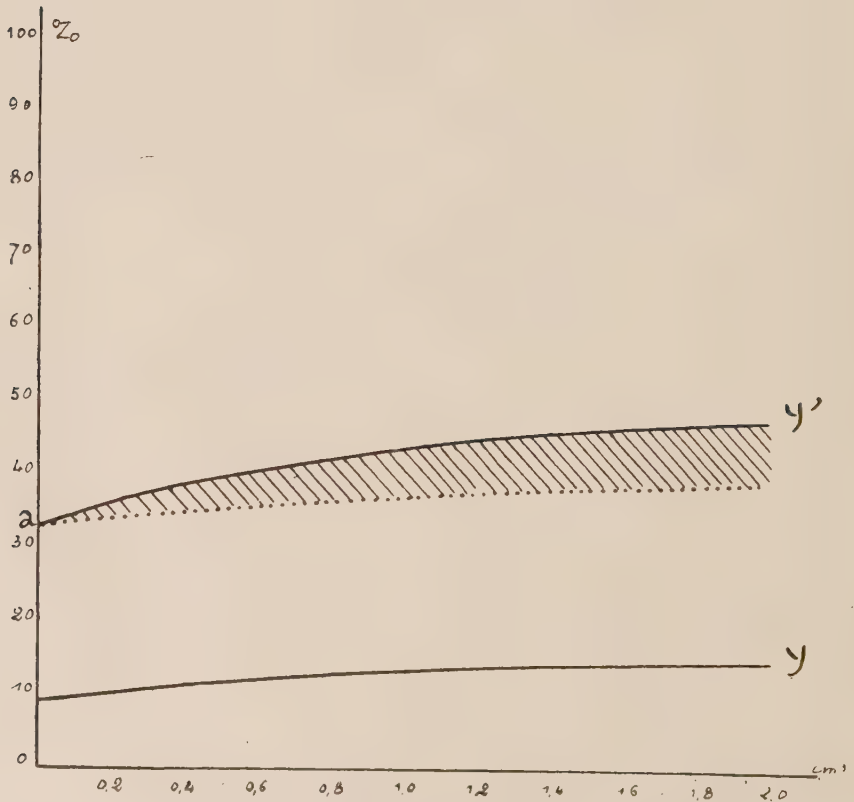


FIG. 12. — Agitation pendant une demi-heure,
avec la solution de sulfate d'aluminium (Voir tableau XIV).

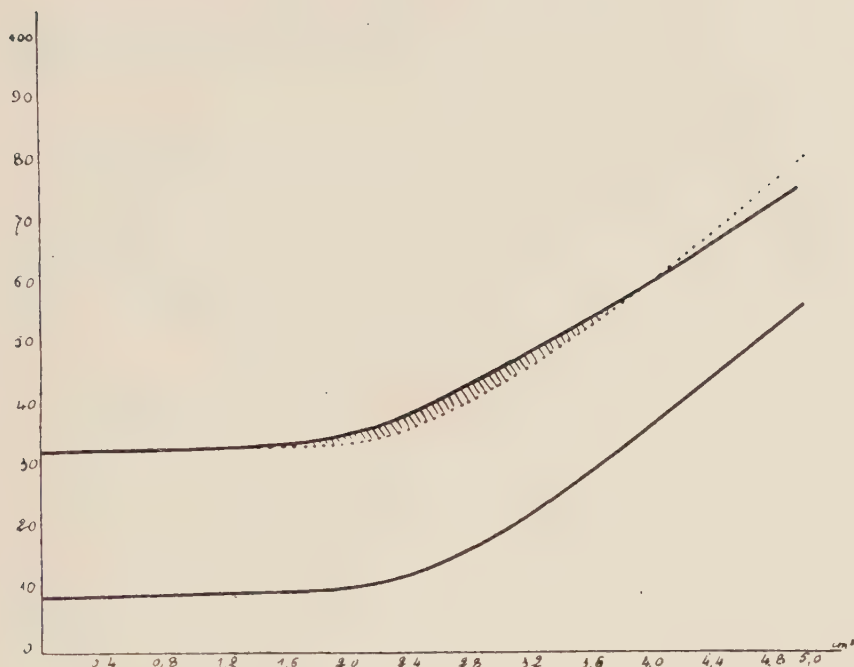


FIG. 13. — Agitation pendant une demi-heure, avec la solution de chlorure d'étain (Voir tableau XV).

On voit que si le nickel est le catalyseur le plus actif de la réaction d'oxydation, c'est du côté du fer et du manganèse qu'on doit attendre les meilleurs résultats si l'on veut combiner l'action du courant à l'action des catalyseurs.

Ce procédé est d'ailleurs général, nous l'avons appliqué à l'oxydation d'une solution de sulfate ferreux et d'une solution d'hyposulfite de soude.

Ces essais ont été effectués avec du courant alternatif de 0 amp. 5 d'intensité, et avec du courant continu de 0 amp. 1. La solution de sulfate ferreux contenait 1 gr. 12 pour 1000 cc. de SO^4Fe , $7\text{H}^2\text{O}$. Nous avons traité 50 cc. de solution, soit 56 milligrammes de sulfate de fer, par agitation avec 150 cc. d'air, pendant 30 minutes (dans le même appareil que ci-dessus). Le catalyseur était l'oxyde de fer, obtenu en ajoutant à la solution de sulfate de fer 0 cc. 1 d'une solution ammoniacale à 1 gr. de NH^3 par litre. Le titrage de sulfate ferreux a été fait avec une solution

de permanganate de potassium telle que 1 litre de cette solution correspond à 0 gr. 1 de sulfate ferreux. Les résultats ci-dessous ont été obtenus :

Titre de la solution : pour 1 cc. de solution de sulfate de fer on a employé 12 cc. de la solution de permanganate.

1° *Après passage du courant seul* pendant une demi-heure, sans agitation avec l'air il faut 11 cc., 2 de permanganate par centimètre cube de solution de fer. La proportion de sulfate oxydé est donc de $\frac{12 - 11,2}{12} = 6,7 \%$.

2° *Après agitation* pendant une demi-heure de la solution de sulfate ferreux et *sans faire passer de courant*, il faut 11 cc. de permanganate par cc. de solution de fer.

Le rendement d'oxydation du sulfate ferreux est donc de

$$\frac{12 - 11}{12} = 8,3 \%$$

3° *Après passage du courant alternatif et agitation* pendant une demi-heure de la solution additionnée de 0 cc., 1 d'alcali, 7 cc., 2 de permanganate seulement sont nécessaires. Le rendement d'oxydation est alors $\frac{12 - 7,2}{12} = 40 \%$.

4° *Enfin après passage du courant continu*, 4 cc., 5 seulement de permanganate sont nécessaires. Le rendement est donc

$$\frac{12 - 4,5}{12} = 62 \%$$

Il est à noter que, sans oxyde de fer, l'oxydation du sulfate ferreux est à peu près nulle à l'air, cette oxydation avec le courant alternatif est de 1 0/0 et avec le courant continu de 45 0/0.

Avec l'hyposulfite de soude, nous avons obtenu des résultats analogues en traitant 50 cc. d'une solution d'hyposulfite à 264 milligrammes pour 100 cc. additionnés d'une goutte de la solution ammoniacale employée pour le sulfate de fer. Sans oxyde de fer et sans courant 1 0/0 de l'hyposulfite est oxydé après agitation à l'air ; le passage du courant élève cette proportion à 5 0/0. Quand on opère en présence d'oxyde de fer le rendement reste voisin de 1 0/0 sans courant, et s'élève à 15 0/0 avec le courant.

CHAPITRE V

ESSAI D'APPLICATION A L'EAU AMMONIACALE

Nous avons opéré jusqu'à présent :

1° Sur une solution de sulfure d'ammonium ;

2° Sur de très petites quantités de substances.

Il était intéressant d'utiliser les résultats des essais précédents de laboratoire en réalisant des appareils permettant de traiter une centaine de litres d'eau ammoniacale en 24 heures.

Une première constatation que nous avons faite est que l'eau ammoniacale tout venant se prête beaucoup mieux — à pourcentage égal d' H^2S — à l'oxydation que la solution préparée. Nous attribuons ce fait à la présence dans l'eau tout venant de composés cyanurés et phénoliques qui fixent le soufre sous forme de sulfocyanure. Les deux exemples suivants le montrent bien :

1° Un échantillon d'eau ammoniacale préalablement désulfurée dans un essai électrique, a été additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque de façon à avoir une concentration de 0 gr. 015 d' H^2S pour 50 cc. Après agitation dans notre tube pendant 1/2 heure et passage pendant ce temps du courant, nous avons trouvé 39 0/0, pour 33 0/0 avec l'eau préparée au laboratoire ;

2° L'eau préparée a été additionnée d'une trace de solution diluée d'acide pyrogallique, le rendement d'absorption de l' H^2S a été après 1/2 heure d'agitation et passage du courant pendant ce temps de 37 0/0, au lieu de 33 0/0.

Nous sommes donc dans la pratique, dans de meilleures conditions qu'au laboratoire. Nous avons appliqué les deux premiers procédés : 1° catalyse en présence d'air, les catalyseurs employés étant l'hydrate de fer, d'une part, et le sulfate de nickel ammo-

niacal, d'autre part ; 2° électrolyse de l'eau ammoniacale. Nous nous sommes heurtés à des difficultés matérielles, mais qui ne sont pas insurmontables, quand nous avons voulu faire passer le courant électrique dans l'eau ammoniacale agitée avec l'air ; ces difficultés résident dans l'isolement du laveur où doit couler, de façon continue, l'eau ammoniacale.

Pour le premier procédé nous nous sommes servi de l'appareil représenté schématiquement (fig. 14) ; l'eau ammoniacale tout venant arrive par le tube t dans la boîte manométrique b, où elle reçoit l'addition d'air pénétrant par l'ajutage a ; l'air et

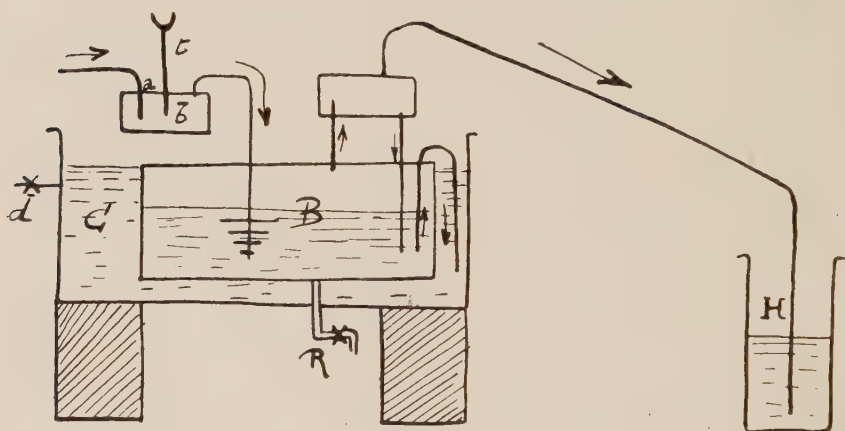


FIG. 14

l'eau parviennent simultanément dans le barboteur B par un plongeur à ailettes. La désulfuration a lieu dans le barboteur qui contient 10 litres d'eau ammoniacale désulfurée tenant en suspension 200 à 250 grammes d'hydrate de fer. L'eau ammoniacale traitée est déversée par gravité dans la bûche C où se dépose l'oxyde entraîné, tandis que l'eau clarifiée sort par la tubulure d. L'oxyde soutiré par le robinet inférieur R est remis en circulation dans l'épurateur. La réaction est facilitée par une légère élévation de température (30 à 40°) de l'eau ammoniacale.

L'air qui a barboté, et qui a entraîné de ce fait un peu d'ammoniaque libéré, est reçu dans un bac H, contenant de l'acide sulfurique où il est absorbé. Cet air de barbotage ne contient pas

d'hydrogène sulfuré en marche régulière, et le papier imprégné d'acétate de plomb séjourne plusieurs heures dans le bac H sans noircir.

Résultats obtenus.

1° Avec l'hydrate de fer.

Dans un essai de 50 heures, on a passé 400 litres d'eau ammoniacale à 1 gr. 2 d'H²S par litre ; on a employé 300 grammes d'oxyde de fer dont l'activité n'est pas épuisée à la fin de l'essai (Notons que la désulfuration sans présence d'air aurait exigé 3 kgs 5 d'hydrate ferrique). Les essais d'eau ammoniacale traitée ont donné les résultats consignés au tableau n° XVII.

TABLEAU XVII

Traitement de l'eau ammoniacale par l'air et l'oxyde de fer

	Composition par litre avant traitement		Composition par litre après traitement	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
Degré Baumé	2,1	2,0	2,1	2,0
NH ³ volatil.....	12,3	11,6	11,8	10,5
— entraîné par l'air de barbotage.....	—	—	0,4	0,8
— fixe.....	1,2	1,1	1,5	1,4
— total.....	13,7	12,7	13,7	12,7
Résidu sec à 120°.....	4,2	3,6	6,3	5,8
Soufre libre dans le résidu sec	—	0,6	1,7	1,7

Une analyse sommaire de l'hydrate de fer en suspension dans l'eau ammoniacale traitée, a donné :

Hydrate de fer	75 0/0
Soufre	20 0/0
Bleu de prusse	3 0/0
Matières organiques	2 0/0

2° Avec le sulfate de nickel ammoniacal.

Un essai de la même durée a été effectué avec une solution de sulfate de nickel ammoniacal et a également donné des résultats satisfaisants ; avec une proportion de 88 grammes de sulfate par tonne d'eau ammoniacale traitée on réalise une désulfuration complète.

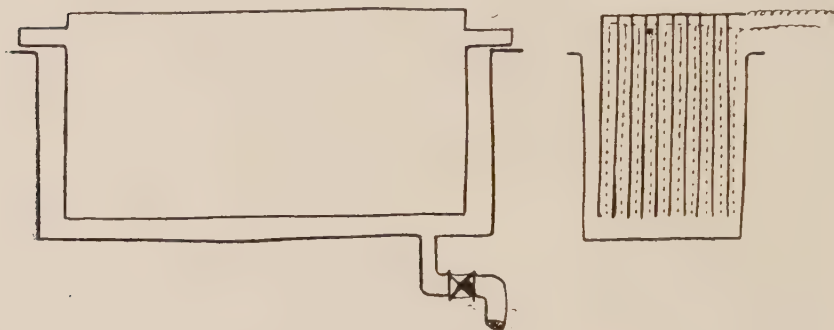


FIG. 15

Essais électriques. — Nous avons construit un appareil de grande capacité. C'est (fig. 15) une cuve en fonte de $75 \times 40 \times 30$ cm. ayant un volume de 90 litres. Dans cette cuve étaient placées 10 électrodes positives et 10 négatives constituées par des plaques de fer de 70×37 , la surface active de ces électrodes étant donc, pour chaque polarité, de $26,0 \text{ dm}^2$. Les électrodes étaient espacées les unes des autres de 1 centimètre. La cuve en fonte était isolée électriquement du sol et de l'ensemble des électrodes par du bois garni de caoutchouc. 80 litres d'eau ammoniacale brute ont pu ainsi être traités par un courant de 75 amp. et sous une tension de 2 volts 5 pendant 3 heures à chaque essai. L'eau traitée ne contenait plus que 0 gr. 05 d'hydrogène sulfuré par litre, alors qu'avant traitement elle en contenait 0 gr. 9 à 1 gr. Les $\frac{2}{3}$ de l'hydrogène sulfuré sont transformés dans la première heure de l'opération ; au bout de 2 heures de traitement il n'en reste plus que 17 0/0 et au bout de 3 heures 5 0/0. L'eau, pendant l'essai, prend peu à peu une coloration brune et devient finalement rou-

geâtre. Il se forme et se dépose au fond du bac un précipité léger et floconneux de matières charbonneuses contenant un peu de soufre, et dont l'importance est très faible (10 grammes environ pour 100 litres d'eau). La coloration de l'eau désulfurée nous paraît être due à l'acide rosolique qui apparaît en l'absence d' H^2S .

Nous avons fait deux analyses détaillées des eaux au cours des essais (en août et en octobre 1928). Les résultats sont consignés dans les tableaux n^{os} XVIII et XIX.

TABLEAU XVIII

**Analyse d'eau ammoniacale, avant et après électrolyse
(août 1928)**

	avant traitement	après traitement
Degré Baumé à 15°.....	1,7	1,6
N H ³ par litre {		
volatil.....	10,3	9,6
fixe.....	1,25	1,9
total.....	11,55	11,5
Soufre par litre {		
à l'état de {		
H ² S.....	0,85	0,05
S O ⁴ H ²	0,17	0,47
Hyposulfites ..	0,12	0,19
Sulfites.....	0,05	0,07
Sulfocyanures..	0,04	0,31
Perte pendant manipulation..... (évaporation, etc.)		0,14
Soufre total par litre.....	1,23	1,23
Couleur.....	jaune clair	rouge brun
Odeur.....	de sulfure	phénolique

Pour obtenir un meilleur rendement avec une intensité plus faible, nous avons modifié la disposition des électrodes; la cuve elle-même servant d'anode et la cathode étant constituée par une plaque de fer posée dans la cuve sur des morceaux de graphite entassés en vrac dans celles-ci, ces morceaux de graphite étant séparés des parois de la cuve par des garnitures en toile de sac.

TABLEAU XIX

**Analyse d'eau amoniacale, avant et après électrolyse
(Octobre 1928)**

	avant traitement	après traitement
Degré Baumé à 15°	2,6	2,6
NH ³ par litre { volatil	14,6	13,9
{ fixe	0,1	0,59
{ total	14,7	14,5
Soufre par litre { H ² S	1,40	0,23
à l'état de { SO ⁴ H ²	0,03	0,39
{ Hyposulfites ..	0,00	0,21
{ Sulfites	0,00	0,00
{ Sulfocyanures.	0,08	0,56
Perte pendant manipulation		0,12
(évaporation, etc..)		
Soufre total par litre	1,51	1,51
Couleur	jaune clair	rouge brun
Odeur	de sulfure	phénolique

Nous avons pu, dans ces conditions, désulfurer la même quantité d'eau ammoniacale avec un courant constant, d'une intensité moitié plus faible que dans le cas précédent.

Une dernière application du procédé électrique a été tentée avec succès pour la désulfuration du gaz de houille.

Il s'agit d'une épuration liquide, basée sur l'oxydation du soufre en présence d'oxyde de fer. Le gaz d'éclairage est, en général, additionné d'une trace d'air avec son passage dans les cuves d'épuration pour permettre une régénération partielle des matières en cuve. Si nous faisons passer ce gaz dans un liquide renfermant quelques grammes par litre d'oxyde de fer, ce gaz s'épurera plus ou moins complètement suivant la vitesse de barbotage du courant gazeux. En présence d'air, le sulfure de fer formé par l'action de l'hydrogène sulfuré du gaz sur l'oxyde de fer, se transformera continuellement en oxyde.

La vitesse de la réaction précédente est faible, nous avons pu l'augmenter considérablement en faisant intervenir l'action du courant électrique.

La méthode essayée consiste donc à laver le gaz avec un liquide conducteur renfermant une dose d'oxyde de fer correspondant à la teneur en cyanogène du gaz à épurer et à traiter ce liquide épurateur par un courant électrique.

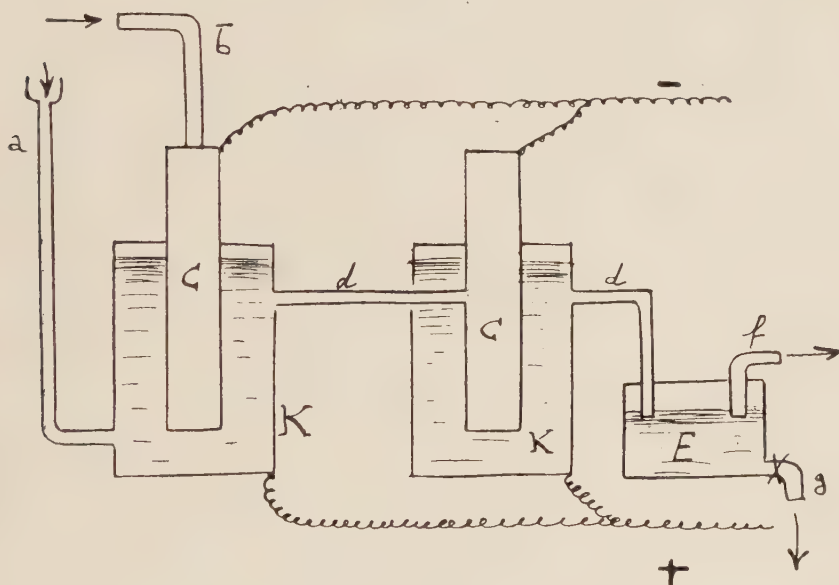


FIG. 16.

- a* arrivée de l'eau ammoniacale brute
- b* arrivée du gaz non épuré
- c* cathode tubulaire en plomb
- d* sorties du gaz et de l'eau
- K* épurateurs électrolytiques
- E* séparateur
- f* sortie du gaz épuré
- g* sortie de l'eau ammoniacale épurée

Nous avons réalisé au laboratoire cette méthode, en nous servant de l'appareil représenté fig. 16. Les trois barboteurs de 250 cc. chacun, contenaient à eux trois 500 cc. d'une solution conductrice à 5 0/0 de sulfate de sodium. Nous avons introduit dans cette solution des oxydes divers : fer, cobalt, manganèse et

cuivre. Le gaz, chargé de soufre (à raison de 6 à 7 gr. par m³) barbotait à la vitesse de 25 à 30 litres par heure dans le liquide soumis à l'action d'un courant électrique dont nous faisons varier l'intensité pour obtenir la désulfuration et la décyanuration totales. Nous avons constaté qu'il fallait maintenir un courant de :

0 amp. 05 dans le cas de l'oxyde de fer ;

0 amp. 25 dans le cas de l'oxyde de cobalt ;

0 amp. 50 dans le cas de l'oxyde de manganèse .

1 amp. 50 dans le cas de l'oxyde de cuivre,

pour obtenir l'épuration totale de 20 litres de gaz à l'heure, avec le gaz ne contenant que 2 à 3 0/0 d'air. Cette dépense est très sensiblement diminuée si le gaz contient 5 à 10 0/0 d'air. L'intensité du courant avec l'oxyde de fer n'est plus que de 0 amp. 03 pour le même rendement.

Nous avons remplacé alors le liquide conducteur par l'eau ammoniacale, nous avons eu les mêmes résultats : avec un débit de gaz de 20 litres à l'heure pour une circulation d'eau ammoniacale de 100 centimètres cubes à l'heure, le gaz qui contenait 6 gr. 4 de soufre par m³ n'en contenait plus que des traces après électrolyse ; de même l'eau ammoniacale qui, avant traitement, contenait 1 gr. 2 sortait épurée des flacons ; on constatait un dépôt abondant de soufre dans le fond de ceux-ci.

CONCLUSION

Il résulte de nos expériences de laboratoire que :

1° On peut désulfurer l'eau ammoniacale à l'aide de quantités infinitésimales de solutions de sels métalliques, augmentant l'action oxydante de l'air.

Parmi les métaux que nous avons essayés, le nickel seul témoigne d'une très grande activité. Le cobalt, le fer et le cuivre sont cependant très actifs, mais dans des proportions moindres et peuvent être utilement employés. Un mélange de manganèse nickel-cobalt s'est également montré très actif.

Au contraire, les autres métaux : chrome, manganèse, zinc, aluminium, étain ne sont pas intéressants et ne peuvent pas être considérés comme catalyseurs pour cette réaction ;

2° Avec le courant électrique (qu'il soit continu ou alternatif) l'oxydation de l'eau ammoniacale est très sensiblement augmentée ;

3° Quand on combine cette action du courant électrique aux actions oxydantes précédentes, on constate que pour le fer, le manganèse et le cobalt, ainsi que pour le mélange manganèse-cobalt-nickel, ces actions au lieu de s'ajouter simplement, sont fortement accrues. Pour le chrome, le zinc, l'aluminium, ces actions s'ajoutent simplement, et pour le cuivre et le nickel ces actions se détruisent mutuellement ; tout se passe comme si ces métaux venaient gêner l'action du courant.

Les essais faits sur de grandes quantités d'eau ammoniacale donnent également de bons résultats, en opérant :

1° dans un appareil à barbotage, par un brassage vigoureux à l'air, et avec des quantités extrêmement faibles de sulfate ferreux ou de sulfate de nickel ammoniacal ;

2° par électrolyse, dans une cuve contenant une série d'électrodes parcourues par un courant électrique.

En opérant par un de ces procédés, les industries de la distillation de la houille et toutes les industries susceptibles d'envoyer à l'égoût des eaux chargées d'hydrogène sulfuré ou d'émettre des gaz contenant de l'acide sulfhydrique pourront ainsi satisfaire aux règlements que l'Administration leur impose.

Vu,
Bon à imprimer :
Le Président de thèse,
LEBEAU.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

